

ELECTRIC DOUBLE-LAYER CAPACITOR AND CARBON MATERIAL USED FOR THE CAPACITOR**Publication number:** JP11297577**Publication date:** 1999-10-29**Inventor:** HIRAHARA SATOSHI; TAKEDA YOSHITAKA;
MATSUURA KAZUSHI; SUZUKI MITSUO; AIZAWA
MEGUMI**Applicant:** MITSUBISHI CHEM CORP**Classification:****- international:** C01B31/04; H01G9/038; H01G9/058; C01B31/00;
H01G9/022; H01G9/058; (IPC1-7): H01G9/058;
C01B31/04; H01G9/038**- european:****Application number:** JP19980098700 19980410**Priority number(s):** JP19980098700 19980410**Report a data error here****Abstract of JP11297577**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an electric double-layer capacitor exhibiting good low-temperature properties and a carbon material used for its electrodes. **SOLUTION:** An electric double layer capacitor is formed by using a nonaqueous electrolytic solution and polarized electrodes, containing mainly a carbon material for the two poles. In this case, the carbon material is formed by treating a carbon raw material in alkaline. The inter-face distance d002 measured by X-ray diffraction is 0.365 nm or less, and the ratio of surface area to BET measured by nitrogen adsorption method is 0.5 m²/g-290 m²/g.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-297577

(43) 公開日 平成11年(1999)10月29日

(51) Int.Cl.⁸

識別記号

F I

H 0 1 G 9/058

H 0 1 G 9/00

3 0 1 A

C 0 1 B 31/04

1 0 1

C 0 1 B 31/04

1 0 1 A

H 0 1 G 9/038

H 0 1 G 9/00

3 0 1 B

3 0 1 D

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平10-98700

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(22) 出願日 平成10年(1998)4月10日

(72) 発明者 平原 聡

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地

三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(72) 発明者 竹田 由孝

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地

三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(72) 発明者 松浦 一志

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地

三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(74) 代理人 弁理士 長谷川 暁司

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電気二重層キャパシターとそれに用いる炭素質物質

(57) 【要約】

【課題】 低温特性に優れた電気二重層キャパシターとその電極に用いる炭素質物質を提供する。

【解決手段】 非水系電解液と両極に炭素質物質を主体とする分極性電極を用いた電気二重層キャパシターにおいて、該炭素質物質が、炭素質原料をアルカリ中で処理したもので、そのX線回折で測定される面間隔d

⁰⁰²が、0.365nm以下であり、かつ窒素吸着法で測定したBET比表面積が0.5m²/g以上290m²/g以下であることを特徴とする電気二重層キャパシター。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 非水系電解液と両極に炭素質物質を主体とする分極性電極を用いた電気二重層キャパシターにおいて、該炭素質物質が、炭素質原料をアルカリにより接触処理したもので、その X 線回折で測定される面間隔 d_{002} が、 0.365 nm 以下であり、かつ窒素吸着法で測定した BET 比表面積が $0.5\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、 $290\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることを特徴とする電気二重層キャパシター。

【請求項 2】 アルカリによる接触処理が、苛性アルカリの熔融液と接触させる方法である請求項 1 記載の電気二重層キャパシター。

【請求項 3】 該電解液の溶質が、 R_4N^+ 、 R_4P^+ （ただし、R は $\text{C}_{1-20}\text{H}_{2n+1}$ で示されるアルキル基）及びトリエチルメチルアンモニウムイオンからなる群より選ばれる少なくとも 1 つの第 4 級オニウムカチオンと、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 ClO_4^- 、 SbF_6^- 及び CF_3SO_3^- からなる群より選ばれる少なくとも 1 つのアニオンとを組み合わせた塩であり、かつ溶質濃度が、 0.5 mol/l 以上、 2 mol/l 以下である非水系電解液である請求項 1 記載の電気二重層キャパシター。

【請求項 4】 該炭素質物質の炭素質原料が 900°C 以上の前熱処理をされたものである請求項 1 又は 2 のいずれか記載の電気二重層キャパシター。

【請求項 5】 該炭素質原料が、易黒鉛化炭素である請求項 1 乃至 3 いずれか記載の電気二重層キャパシター。

【請求項 6】 該分極性電極中に該炭素質物質の外に比表面積が $300\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、 $2800\text{ m}^2/\text{g}$ 以下の活性炭粉を含有する請求項 1 乃至 4 いずれか記載の電気二重層キャパシター。

【請求項 7】 -20°C 以下の温度域で使用することを特徴とする請求項 1 乃至 5 いずれか記載の電気二重層キャパシター。

【請求項 8】 炭素質原料をアルカリ中で処理し、その X 線回折で測定される面間隔 d_{002} が、 0.365 nm 以下であり、かつ窒素吸着法で測定した BET 比表面積が $0.5\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、 $290\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることを特徴とする電気二重層キャパシターの電極用炭素質物質。

【請求項 9】 該炭素質物質の炭素質原料が 900°C 以上の前熱処理をされたものである請求項 8 に記載の電気二重層キャパシターの電極用炭素質物質。

【請求項 10】 該炭素質原料が、易黒鉛化炭素である請求項 8 又は 9 のいずれか記載の電気二重層キャパシターの電極用炭素質物質。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、特に、低温下での充放電特性に優れた電気二重層キャパシターに関する。

【0002】

【従来の技術】 現在最もよく用いられる電気二重層キャパシターは、活性炭（通常 $300\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の比表面積を有する炭素質物質をいう）を主とする分極性電極と電解質界面に生じる電気二重層を利用したコンデンサーである。電極に黒鉛を使用すると 1 回目の容量は高いが繰り返し使用すると急速な容量低下が生じるため使われていない。このような電気二重層キャパシターは、IC や LSI のメモリー及びアクチュエータ等のバックアップ電源として、特にエレクトロニクス分野で利用されている。電気二重層キャパシターは、大電流での充放電特性に優れ、 $1\sim 10$ 万回の充放電にも特性劣化が少なく耐久性も優れるという特長がある。また、使用温度範囲が、リチウムイオン二次電池、ニッケル水素二次電池等の二次電池とくらべて広く、 $-30^\circ\text{C}\sim +85^\circ\text{C}$ の耐久温度特性を有する。

【0003】 最近、電気二重層キャパシターの大電流充放電特性、耐久性等、耐久温度特性等から、電気自動車用補助電源、自動車用触媒マフラーのプレヒータ電源として有望とされ、大容量化キャパシターの開発が活発に行われている。電気二重層キャパシターの電解液には、硫酸水溶液等の水系電解液、及び四級オニウム塩、リチウム塩をプロピレンカーボネート等の電導度の比較的大きい有機溶媒に溶解した非水系電解液がある。このうち後者の非水系電解液は、耐電圧が約 3 V と高いため、単セル当たりの、作動電圧及びエネルギー密度が大きいという利点がある。従って、キャパシターを大容量化する場合、非水系電解液を使用するほうが有利である。

【0004】 電気二重層キャパシターに用いる活性炭分極性電極は、キャパシターの容量を大きく支配するものである。現在、IC のメモリーのバックアップ電源等々に使用されている電気二重層キャパシターには、やしがらを炭化処理した後、水蒸気、二酸化炭素等の酸化性ガス雰囲気中で賦活して得られる活性炭粉、フェノール樹脂系繊維を炭化後、同様に酸化性ガスで賦活して得られる活性炭素繊維布等が用いられている。これらの活性炭及び活性炭素繊維布は、電気二重層の界面を増やすために、いずれも、 $1500\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の高比表面積を有している。この他の、高容量を発現する分極性電極用活性炭として、フェノール樹脂、フラン樹脂、ポリアクリロニトリル、ポリ塩化ビニル樹脂、石油コークス、石炭ピッチ等の原料を、水蒸気、水酸化カリウム等で賦活したもの等が多く提案されており、これらは、炭素中にナノメートルサイズの細孔を多く有しており、その比表面積はいずれも、 $1000\text{ m}^2/\text{g}$ 以上である。また、電気二重層キャパシターの内部抵抗の低減を目的として、活性炭を不活性雰囲気下で高温で熱処理する方法、活性炭粉電極中に微小黒鉛繊維、導電性カーボンブラック、ステンレス繊維等の導電性物質を加える方法等が知られている。また、電気二重層テトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレートのプロピレンカーボネート溶液等の非

水系電解液を用いた電気二重層キャパシターにおいては、高容量を発現できる有効な活性炭細孔径は、電解液中の電解質イオンの分子径を考慮して、2 nm ~ 5 nm と言われている (New Mat. New Processes, 3, 352, 1985) 又、特開平 9 - 3 2 0 9 0 6 号では、易黒鉛化性有機物を原料とし、これを黒鉛化しない程度に炭化し、賦活することにより、電気伝導度と表面積を両立させようとしている。

【0005】

【発明が解決すべき課題】しかしながら、これらの活性炭による電気二重層キャパシターの高容量化策のほとんどは、その使用温度が 25℃ 付近の室温下を前提としたものであり、室温下では比較的高容量を発現するものの、-20℃ 付近下の低温下では、電気二重層キャパシターでの放電直後の電圧降下が著しく大きくなり、室温下と比べて大幅に容量が小さくなった。特に、低温下で大電流を放電すると実質的に容量を発現できないものも存在した。その主要因は、活性炭の細孔内での電解質イオンの易動度の低下によるものである。これまでに、低温下での容量向上を図るため、活性炭の平均細孔径を大きくする、活性炭の高温熱処理、電極中への導電性物質の添加等による内部抵抗の低減が提案された。

【0006】しかしながらこれらの例は、いずれの程度の差こそあれ満足すべきものではなかった。活性炭の細孔径を大きくして低温下での電解質イオンの易動度を大きくすることより抵抗を低減することは可能であるが、一方で、活性炭の比表面積の減少により室温下での電気二重層キャパシターの容量が大幅に低下するという問題があった。活性炭を高温で熱処理しても、活性炭中には多数の細孔を有するため、結晶性の発達による電気導電性の向上が少ない。電極中に導電性物質を添加しても、活性炭粒子自体の導電性があまり高くないため、電気二重層キャパシターの内部抵抗の低下に限界がある、多量の導電性物質の添加が必要となりキャパシターの容量が下がる等の問題があった。

【0007】従って、室温下だけでなく低温下でも高容量かつ大電流充放電を可能とするには、従来の活性炭にあるナノメートルサイズの細孔はできるだけ少ないほうが良い。しかしながら、細孔が少ない場合、比表面積が非常に小さくなるため、高容量化するためには、単位面積当たりの静電容量 (F/m^2) が従来の活性炭の 100 倍以上を示す炭素質物質が必要となる。従って、寒冷地での電気自動車発進時の補助動力用として強く要求される低温性能を満たす電気二重層キャパシターの分極性電極材料は実質的になかったと言ってよい。こういったことから、室温と低温での容量の温度依存性が小さく、かつ低温下で高容量を有する電気二重層キャパシターが求められていた。

【0008】

【発明を解決するための手段】そこで、本発明者らは、

上記の課題を検討すべく鋭意検討した結果、従来の活性炭の比表面積及び細孔径を調節するという方法とは異なる抜本的解決方法として、単位面積当たりの静電容量が従来の活性炭より著しく大きくかつ低比表面積の炭素質物質を分極性電極に用いることにより、室温と低温での容量の温度依存性が小さく、かつ低温下で高容量を有する電気二重層キャパシターが得られることを見出し、本発明に到達した。すなわち、本発明の目的は、室温下だけでなく低温下でも大電流の充放電が可能な電気二重層キャパシターを提供することであり、かかる目的は、非水系電解液と両極に炭素質物質を主体とする分極性電極を用いた電気二重層キャパシターにおいて、該炭素質物質が炭素質原料をアルカリ中で処理して得られたもので、その X 線回折で測定される面間隔 d_{002} が、0.365 nm 以下であり、かつ窒素吸着法で測定した BET 比表面積が $0.5 m^2/g$ 以上、 $290 m^2/g$ 以下であり、さらに、該非水系電解液の溶質が、 R_4N^+ 、 R_4P^+ (ただし、R は C_{1-12} で示されるアルキル基)、トリエチルメチルアンモニウムイオン等である第 4 級オニウムカチオンと BF_4^- 、 PF_6^- 、 ClO_4^- 、 SbF_6^- 、または $CF_3SO_3^-$ なるアニオンとを組み合わせた塩であり、かつ溶質濃度が、0.5 モル/リットル以上、2 モル/リットル以下であること、により容易に達成される。

【0009】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明の最大の特徴は、電気二重層キャパシターの分極性電極に、炭素質原料をアルカリ中で処理して得られたもので、その X 線回折で測定される面間隔 d_{002} が、0.365 nm 以下であり、かつ窒素吸着法で測定した BET 比表面積が $0.5 m^2/g$ 以上、 $290 m^2/g$ 以下である炭素質物質を用いることにより、該炭素質物質の単位面積当たりの容量が従来の高比表面積活性炭と比べて数百倍以上と著しく大きく、かつ、低比表面積であり従来の高比表面積活性炭とくらべて nm オーダーの細孔をほとんど有していないため、電気二重層キャパシターの、低温下での細孔内の電解質イオンの易動度の低下による放電時の IR 降下が少なく、室温下だけでなく低温下でも高容量かつ大電流充放電が可能な電気二重層キャパシターを提供できる点にある。

【0010】本発明では、比較的結晶性の発達した炭素原料をアルカリ中で処理することにより、黒鉛に匹敵する高い単位面積当たりの容量を有し、かつ、充放電を繰り返しても容量は変化しないことを見出した。本発明の電気二重層キャパシターの分極性電極に用いられる炭素質物質は、好ましくは、以下の手法に基づく製法により得られる。炭素質物質のアルカリ中で処理する前の炭素質原料としては、植物物系の木材、のこくず、ヤシ殻、パルプ廃液、化石燃料系の石炭、石油重質油、あるいはそれらを熱分解した石炭および石油系のタール及びピツ

チ、石油コークス、石炭コークス、タールピッチを紡糸した繊維、炭素繊維、天然黒鉛、人造黒鉛、カーボンブラック、微小黒鉛繊維、カーボンアエロゲル、活性炭、合成高分子、フェノール樹脂、フラン樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリ塩化ビニリデン樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミド樹脂、液晶高分子、プラスチック廃棄物、廃タイヤ等多種多用であるが、黒鉛化が容易な易黒鉛化性炭素または易黒鉛化性有機化合物が好ましい。このような、易黒鉛化性有機化合物および炭素として、石炭及び石油等の多環芳香族環化合物であるタール、ピッチ、メソフェイズ、ポリイミド樹脂等、脂肪族化合物であるポリ塩化ビニル樹脂、ポリ塩化ビニリデン樹脂等が挙げられる。特に、易黒鉛化性炭素である、石油コークス、石炭コークス、流動性コークス、無煙炭、メソカーボンマイクロビーズ等の石油及び石炭の原料とする炭素質及び黒鉛は、安価かつ結晶性が基本的に発達しているため好ましい。これらの炭素質をそのまま、または、炭化処理により更に結晶性を発達させることにより、本発明の炭素質物質のアルカリ中で処理する前の炭素質原料とすることが可能である。

【0011】本発明のアルカリ中での処理に用いられるアルカリとしては特に限定はしないが、具体的には、KOH、NaOHなどの苛性アルカリ、 K_2CO_3 、 Na_2CO_3 などの炭酸アルカリ等が使用でき、好ましくは苛性アルカリ、特にKOHである。このアルカリとしては、通常、熔融液、水溶液又は有機溶媒溶液として用いることができるが、熔融液又は高濃度水溶液として用いるのが好ましい。黒鉛、黒鉛化処理したメソフェーズ、炭素繊維、微小黒鉛繊維、石油コークス、石炭コークス等の易黒鉛化炭素で、900℃以上の高温で熱処理された炭素質物質は、さらに炭化処理を行う必要はないがそれ以外の有機物または炭素質物質については、不活性雰囲気下で900℃以上の温度で炭化処理することが好ましい。又、十分に結晶性を発達させるため、1300℃以上の高温で炭化処理を行うとより好ましい。

【0012】また、フェノール樹脂、フラン樹脂等の難黒鉛化性有機化合物を使用する場合には、硬化条件を最適化して、かつ、1400℃以上で炭化処理して十分に結晶性を発達させることにより、本発明の炭素質原料とすることが可能である。これらの結晶性を発達させた炭素質のX線回折で測定される面間隔 d_{002} は、0.363nm以下であり、かつ結晶粒子のc軸方向のサイズ L_c が2nm以上であることが好ましい。炭素質物質の形状は、破碎、造粒、顆粒、繊維、フェルト、織物、シート状等各種の形状があるが、いずれも本発明に使用することができる。

【0013】本発明で用いられる最も好ましい態様としては、炭素質原料を熔融KOH中で熱処理する方法であり、炭素質原料/KOHの重量比を1～8の比率で混合し、窒素ガス、アルゴンガス等の不活性ガス中で、60

0℃～950℃、好ましくは650℃～850℃の温度範囲で保持し、保持時間は10分間～5時間、好ましくは30分間～3時間とする。熱処理後、水洗して、カリウム分を除去した後、乾燥して、本発明の炭素質物質を得るとよい。得られた炭素質物質のX線回折で測定される面間隔 d_{002} は、0.365nm以下であり、窒素吸着法で測定したBET比表面積は、 $0.5m^2/g$ 以上、 $290m^2/g$ 以下であることが好ましい。得られた炭素質物質を、窒素、アルゴン、ヘリウム、キセノン等の不活性雰囲気下で、500～2500℃、好ましくは700～1500℃で熱処理し、不要な表面官能基を除去したり、炭素の結晶性を発達させて電子伝導性を増加させても良い。炭素質物質が粒状の場合、電極の嵩密度の向上、内部抵抗の低減という点で、平均粒子径は30μm以下が好ましい。

【0014】炭素質物質を主体とする分極性電極は、炭素質物質とバインダーから構成される。また、電極に導電性を付与するために、さらに導電性物質を添加しても良い。分極性電極は、従来より知られている方法により成形することが可能である。例えば、炭素質物質とアセチレンブラックの混合物に、ポリテトラフルオロエチレンを添加・混合した後、プレス成形して得られる。また、比較的軟化点の高い石炭ピッチをバインダーとして添加・混合後、成型したものを、不活性雰囲気中でバインダーの熱分解温度以上まで焼成して成型体を得ることもできる。さらに、導電剤、バインダーを用いず、活性炭のみを焼結して分極性電極とすることも可能である。電極は、薄い塗布膜、シート状または板状の成形体、さらには複合物からなる板状成形体のいずれであっても良い。

【0015】分極性電極に用いられる導電剤としては、アセチレンブラック、ケッチェンブラック等のカーボンブラック、天然黒鉛、熱膨張黒鉛、炭素繊維、酸化ルテニウム、酸化チタン、アルミニウム、ニッケル等の金属ファイバーからなる群より選ばれる少なくとも一種の導電剤が好ましく、少量で効果的に導電性が向上する点で、アセチレンブラック及びケッチェンブラックが特に好ましい。活性炭との配合量は、活性炭の嵩密度により異なるが、多すぎると活性炭の割合が減り容量が減少するため、活性炭の重量の5～50%、特に10～30%程度が好ましい。バインダーとしては、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、カルボキシメチルセルロース、フルオロオレフィン共重合体架橋ポリマー、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、ポリイミド、石油ピッチ、石炭ピッチ、フェノール樹脂のうち少なくとも1種類以上用いるのが好ましい。

【0016】本発明においては、電気二重層キャパシタの室温下での容量を上げるために、比表面積が $300m^2/g$ 以上、 $2800m^2/g$ 以下の活性炭、好ましくは低温下では低容量だが室温下では高容量を発現す

る、フェノール樹脂熱分解物、石油コークス等を原料としたKOH賦活品等の比表面積が $1000\text{m}^2/\text{g}$ 以上の活性炭粉末を、本発明の炭素質物質に10重量%~70重量%程度添加して成型しても良い。また、得られた分極性電極に電気化学的にリチウムイオンを少量ドーブする等の手法により電極の非水系電解液中での自然電位を1.3V~2.5V付近に調節することにより、電気二重層キャパシターの耐電圧、電圧を長期間印加した時の耐久性、及び充放電耐久性が向上する。これらの、分極性電極の自然電位を任意に調節した電気二重層キャパシターも本発明に含まれる。

【0017】集電体は電気化学的及び化学的に耐食性があればよく、特に限定するものではないが、例えば、正極ではステンレス、アルミニウム、チタン、タンタルがあり、負極では、ステンレス、ニッケル、銅等が好適に使用される。電解液は非水系電解液が好ましい。非水系電解液の溶質は、 R_4N^+ 、 R_4P^+ （ただし、Rは $\text{C}_{n}\text{H}_{2n+1}$ で示されるアルキル基）、トリエチルメチルアンモニウムイオン等である第4級オニウムカチオンと、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 ClO_4^- 、 SbF_6^- または CF_3SO_3^- なるアニオンとを組み合わせた塩、または、カチオンがリチウムイオンであるリチウム塩を用いる。リチウム塩は、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiSbF_6 、 LiAsF_6 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{LiC}_8\text{F}_{17}\text{SO}_3$ 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ から選ばれる1つ以上の物質が好ましい。特に、電気導電性、安定性、及び低コスト性という点から、カチオンが、 R_4N^+ （ただし、Rは $\text{C}_{n}\text{H}_{2n+1}$ で示されるアルキル基）及びトリエチルメチルアンモニウムイオン、アニオンが、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 ClO_4^- 、及び SbF_6^- を組み合わせた塩が好ましい。

【0018】これらの非水系電解液中の溶質濃度は電気二重層キャパシターの特性が十分引き出せるように、0.5~2モル/リットルが好ましく、特に、0.7モル/リットル以上1.9モル/リットル以下の濃度では、高い電気導電性が得られて好ましい。特に、 -20°C 以下の低温で充放電するとき、2モル/リットルを越える濃度では、電解液の電気導電性が低下し好ましくない。また、0.5モル/リットル未満では室温下、低温下とも電気導電度が小さく好ましくない。

【0019】非水系電解液の溶媒は特に限定するものではないが、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジエチルカーボネート、スルホラン、メチルスルホラン、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、N-メチルオキサゾリジノン、ジメチルスルホキシド、及びトリメチルスルホキシドから選ばれる1種類以上からなる有機溶媒が好ましい。電気化学的及び化学的安定性、電気伝導性に優れる点から、プロ

ピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジエチルカーボネート、スルホラン、メチルスルホラン、 γ -ブチロラクトンから選ばれる1種類以上の有機溶媒が特に好ましい。ただし、エチレンカーボネート等の高融点溶媒は、単独では低温下では固体となるため使用できず、プロピレンカーボネート等の低融点溶媒との混合溶媒とする必要がある。非水系電解液中の水分は、高い耐電圧が得られるように200ppm以下、さらには50ppm以下が好ましい。

【0020】

【実施例】以下、本発明を具体的な実施例で説明するが、本発明は以下の実施例により限定されない。

（実施例1）キノリン不溶成分を取り除いたコールタールピッチをディレードコーカーでコーキングした後、回転キルンにて約 1500°C で4時間熱処理した後、これをボールミルで粉碎して、平均粒径が約 $20\mu\text{m}$ の炭素質原料を得た。これに、重量比で2倍の粒状の水酸化カリウムを加えて混合した後、ニッケル製のろつぼに入れ、窒素気流中で、 800°C で2時間熱処理した。冷却後、水洗い、1N-塩酸水溶液による中和を繰り返して、カリウム成分を取り除いた後、 115°C で乾燥して炭素質粉末を得た。得られた炭素質粉末のX線回折パターンを図1に示す。このX線回折パターンから求めた面間隔 d_{002} は、 0.3454nm であった。また、窒素吸着測定装置（カルロエルバ社製ソーブトマチック1600）で測定した、炭素質物質のBET比表面積は、 $1\text{m}^2/\text{g}$ であった。

【0021】次に、炭素質物質80重量%、アセチレンブラック10重量%、ポリテトラフルオロエチレン10重量%からなる混合物を混練した後、日本分光製錠剤成型器を用い、油圧プレスで直径 10.5mm 、厚さ 0.5mm となるように $50\text{kgf}/\text{cm}^2$ の圧力で加圧成形して円盤状の成型体を2枚作製した。この成型体を 0.1torr 以下の真空中、 300°C で3時間乾燥した後、窒素雰囲気下のグローブボックス中へ移した。2枚の成型体に、1.3モル/リットルの濃度のトリエチルメチルアンモニウムテトラフルオロボレートを含むプロピレンカーボネートとエチレンカーボネート（容積比1+1）を含浸した。次に、2枚の成型体を各々正極、負極とし、両極間にポリエチレンセパレータを配置して図3に示すようなコイン型セルを組立てることにより電気二重層キャパシターを得た。

【0022】（実施例2）キノリン不溶成分を取り除いたコールタールピッチをディレードコーカーでコーキングした後、回転キルンにて 950°C で4時間熱処理した後、粉碎して、炭素質原料を得たこと以外は、実施例1と同様な電気二重層キャパシターを構成した。得られた炭素質粉末の面間隔 d_{002} は、 0.3605nm 、また、BET比表面積は $11\text{m}^2/\text{g}$ であった。

【0023】（実施例3）実施例2において、重量比が

3倍の水酸化カリウムを添加したこと以外は、実施例1と同様な電気二重層キャパシターを構成した。得られた炭素質粉末の面間隔 d_{002} は、0.3615nm、また、BET比表面積は $17\text{m}^2/\text{g}$ であった。

【0024】（実施例4）石油ピッチを 1400°C で4時間熱処理して、粉碎して炭素質原料を得たこと以外は、実施例1と同様な電気二重層キャパシターを構成した。熔融KOH中で熱処理して得られた炭素質粉末のX線回折パターンから求めた面間隔 d_{002} は、0.3458nmであった。また、炭素質物質のBET比表面積は、 $1\text{m}^2/\text{g}$ であった。

【0025】（比較例1）フェノール樹脂（ノボラック樹脂）を窒素気流中、 700°C で4時間熱処理した後、粉碎して、炭素質原料を得たこと以外は、実施例1と同様な電気二重層キャパシターを構成した。得られた炭素質粉末（活性炭）のXRDパターンを図2に示す。実施例1～4に見られるような面間隔 d_{002} に由来するピークを明確には検出できなかった。また、BET比表面積は $1980\text{m}^2/\text{g}$ であり、平均細孔径は約 18\AA であった。

【0026】（比較例2）キノリン可溶成分を取り除いたコールタールピッチを回転キルン中で 500°C で4時間熱処理して得られた石炭ピッチを、そのまま粉碎した*

表 1

	-25°C		25°C	
	3.8V	2.8V	3.8V	2.8V
実施例1	0.71F	0.46F	1.19F	0.68F
実施例2	0.69F	0.49F	1.57F	1.48F
実施例3	0.69F	0.50F	1.59F	1.57F
実施例4	0.68F	0.47F	1.20F	0.69F
比較例1	0.01F	0.05F	1.71F	1.65F
比較例2	0.10F	0.11F	1.18F	1.18F
比較例3	0.01F	0.01F	1.18F	1.16F

【0029】

【発明の効果】本発明により、低温特性に優れた電気二重層キャパシターを得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1の炭素質物質のX線パターンを説明する図。

【図2】活性炭のX線パターンを説明する図。

*ものに2、3倍の粒状の水酸化カリウムを加えて混合した後、ニッケル製のるつぼに入れ、窒素気流中で、 650°C で1時間熱処理した。冷却後、水洗い、塩酸中和を繰り返した後、窒素気流中で 1000°C で1時間熱処理して炭素質粉末を得たこと以外は実施例1と同様な電気二重層キャパシターを構成した。得られた炭素質粉末の面間隔 d_{002} は、0.375nm、また、BET比表面積は $2200\text{m}^2/\text{g}$ であった。

【0027】（比較例3）石炭ピッチを約 1000°C の水蒸気下で賦活して得た活性炭粉末（比表面積： $1620\text{m}^2/\text{g}$ 、面間隔 d_{002} ：0.370nm、平均粒径：約 $20\mu\text{m}$ 、純度：99.5%以上）を炭素質物質としたこと以外は、実施例1と同様な電気二重層キャパシターを構成した。実施例1～4、及び比較例1～3の電気二重層キャパシターを市販の充放電装置を使用して、 -25°C または 25°C の温度条件下、3.8Vまたは2.8Vの電圧を1時間印加した後、8.65mA（ $10.0\text{mA}/\text{cm}^2$ ）の定電流で1.0Vまで放電して、電気二重層キャパシターの静電容量を求めた。表1に静電容量の測定結果を示す。

【0028】

【表1】

【図3】本発明の実施例で用いたコイン型セルの説明図である。

【符号の説明】

- ステンレス製容器のケース
- 正極
- ガasket
- セパレータ

(7)

特開平11-297577

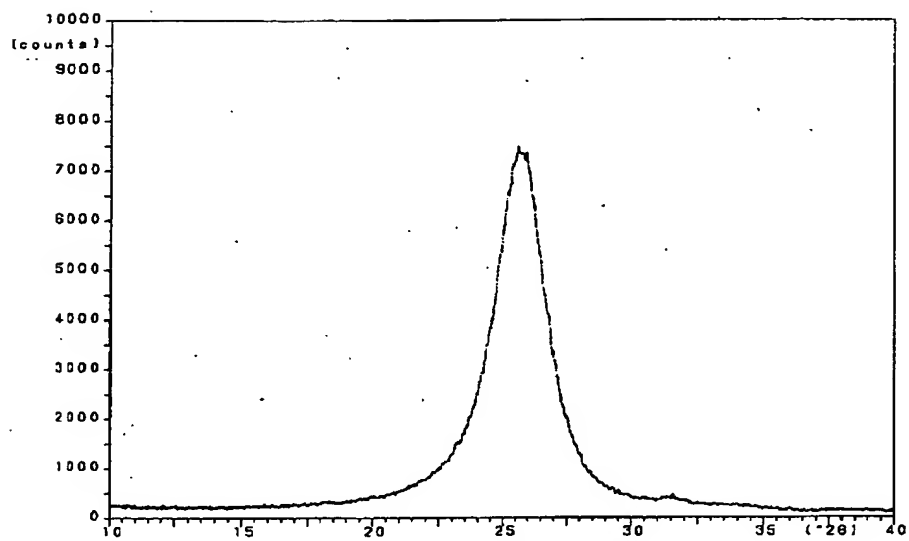
11

12

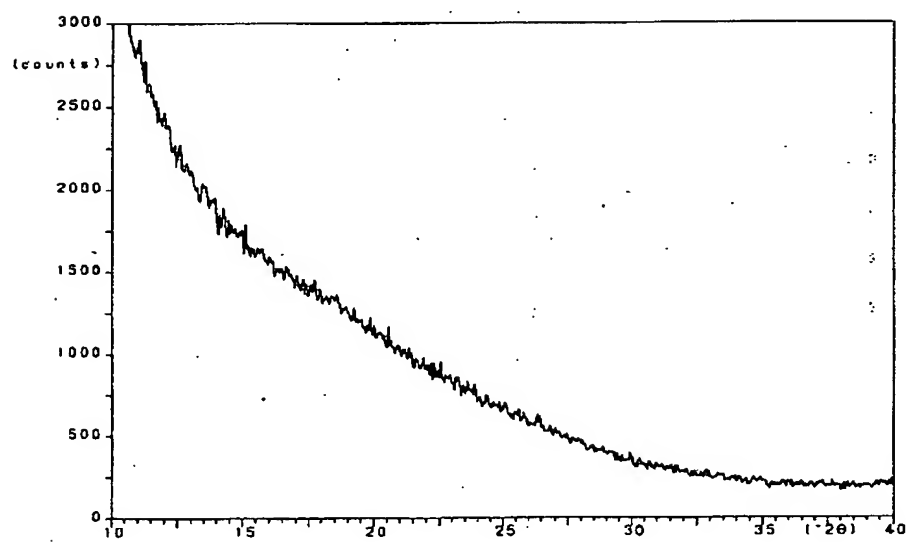
5 負極

* * 6 ステンレス製容器の上蓋

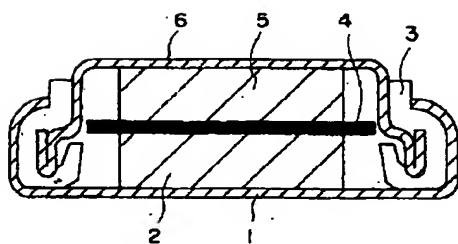
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 鈴木 光雄
神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地
三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(72)発明者 相沢 めぐみ
神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地
三菱化学株式会社横浜総合研究所内

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER: _____**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.